Lane Medical Library

STANFORD UNIVERSITY
MAR
24
1936
LIBRARY

Abhängigkeit des Nitrierungsgrades der Cellulose von ihrer Vorbehandlung

Dissertation

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieurs

der Technischen Hochschule Berlin

Vorgelegt am 4. Juni 1935

von

Hans Georg Wahrenholz

Dipl.-Ing.

aus Straßburg i. E.

genehmigt am 24. 6. 1935

1935

Druck: Triltsch & Huther, Berlin

Inhalts-Uebersicht.

Seite

Einleitung 7

Allgemeiner Teil.

A. Die Begrenzung der Nitrierung von Cellulose durch die oxydative Verminderung der Zahl der veresterbaren OH-Gruppen 9

B. Untersuchung der chemischen Beschaffenheit der aus hydrolitisch angegriffener Cellulose hervorgegangenen Nitrierungsprodukte.

I. Besteht bei der Nitrierung hydrolytisch angegriffener Cellulose ein wesentlich anderer Reaktionsverlauf als bei nativer Cellulose? 12

II. Die Einwirkung von Schwefelsäure zunehmender Konzentration auf native Cellulose 14

III. Die Nitrierung von Hydrocellulosen 16

C. Zur Kenntnis der in Alkohol-Aether löslichen Nitrocellulosen.

I. Die Bedeutung der Beschaffenheit des Celluloseskeletts für die Löslichkeit der Kollodiumwolle in Alkohol-Aether 17

II. Die Ursache der Begrenzung des Stickstoffgehaltes der aus nativer Cellulose hergestellten Kollodiumwollen . . . 19

Versuchsteil.

A. Allgemeines 21

B. Die einzelnen Versuche 25

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153520_0169

Einleitung.

Bei der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf native Cellulose entstehen die Salpetersäureester der Cellulose, die sog. Nitrocellulosen. Die Anwendung wasserarmer Nitriersäuregemische führt zu Nitrocellulosen mit hohem Stickstoffgehalt (13,5 %), die in einem Alkohol-Äthergemisch unlöslich sind und in der Technik als „Schießbaumwollen" bezeichnet werden. Andererseits ergeben wasserreichere Nitriersäuren die in Alkohol-Aether löslichen „Kollodiumwollen" mit geringerem Stickstoffgehalt (12% bis 10%) herab. Stickstoffärmere „zerreibliche Wollen" mit 9% und weniger Stickstoff sind in Alkohol-Aether wiederum unlöslich. Es ist ersichtlich, daß die Eigenschaften der Nitrocellulosen sehr von dem Wesen der Methode abhängen, welche zu ihrer Darstellung benutzt wurde. Der chemische Charakter der Nitrierungsprodukte selbst ist sehr uneinheitlich, bisweilen sind die Cellulosenitrate nur als ein Gemenge verschiedener Nitrierungsstufen anzusehen. Demzufolge bestimmt nicht nur das der Reaktionsgleichung

$$R_{Cell.}\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + 3\,HNO_3 \rightleftarrows R_{Cell.}\begin{matrix}-O\cdot NO_2\\-O\cdot NO_2\\-O\cdot NO_2\end{matrix} + 3\,H_2O$$

zu Grunde liegende Veresterungsgleichgewicht den chemischen Charakter der Nitrierungsprodukte. Zu dieser Ansicht führen die Arbeiten von K. A. Hofmann[1]), K. Heß, C. Trogus u. a. m., die sich mit den Vorgängen bei der Nitrierung befassen und mit deren Ergebnissen es auch möglich wurde, die chemischen Eigenschaften sowohl der in Alkohol-Aether löslichen als auch der darin unlöslichen Nitrocellulosen zu verfolgen und besonders die Grenzen ihres Löslichkeitsbereiches zu erkennen. Für die bei der Schießbaumwoll- und insbesondere bei der Kollodiumbildung sich abspielenden Vorgänge besitzt die Technik heutzutage ein großes Interesse. Besonders sind es die in Alkohol-Aether löslichen Nitrierungsprodukte, die außer zur Herstellung von Nitroglycerinpulver äußerst wichtig geworden sind zur Gewinnung von Celluloid, photographischen Films, Lacken und Kunstseide. Die mit der Herstellung dieser Produkte beschäftigten Industriezweige sind an einer genauen Kenntnis des chemischen Charakters der Kollodiumwollen lebhaft interessiert, da bei der Abhängigkeit des Viskositätsgrades der

[1]) K. A. Hofmann, Die Vorgänge bei der Nitrierung von Cellulose. Sitzungsber. d. Pr. Akad. d. Wiss., Phys.-math. Klasse, Nov. 1933.

kolloidal dispergierten Nitrocellulosen von der Länge ihrer Molekülketten[2]) die technische Verwendbarkeit und Brauchbarkeit dieser Erzeugnisse naturgemäß sehr von dem Zustand der als Ausgangsmaterial verwendeten Kollodiumwollen abhängt. So ist beispielsweise bei der Kunstseidenherstellung eine geringere Viskosität notwendig. Es ist daher wünschenswert, außer über die Vorgänge, die zur Bildung der Nitrocellulosen, insbesondere der Kollodiumwollen führen und über ihre Löslichkeitsbedingungen in Alkohol-Aether möglichst genau darüber unterrichtet zu sein, wie der Zustand des zu nitrierenden Ausgangsmaterials die Eigenschaften der Nitrierungsprodukte beeinflußt. Dies ist um so wichtiger, als wir in Deutschland durch das Fehlen eigener reinster Baumwollcellulose gezwungen werden können, völlig auf unsere eigenen Cellulosevorkommen zurückzugreifen. Da jedoch leider die heimische Cellulose durch die schwierigere Art ihrer Reindarstellung einer Behandlung unterzogen werden muß, die die Cellulose empfindlich angreift, ist es nötig, an reinster Baumwollcellulose zu untersuchen, wie eine derartige, meist oxydierend oder hydrolysierend wirkende Vorbehandlung den chemischen Charakter der Nitrierungsprodukte verändert.

[2]) Staudinger u. Heuer: Ber. 63, 222 (1930); Kolloid-Ztschr. 51, 71 (1930).

Allgemeiner Teil:

A. Die Begrenzung der Nitrierung von Cellulose durch die oxydative Verminderung der Zahl der veresterbaren OH-Gruppen.

Die Bildung von Salpetersäureestern der Cellulose ist seit deren Erfindung durch Christian Friedrich Schönbein (Basel 1846) eingehend untersucht worden, jedoch läßt unser gegenwärtiges Wissen von dem Nitrierungsvorgang noch keine endgültigen Urteile zu. Durch röntgenographische Untersuchungen ist die Struktur der Cellulosederivate heute allerdings etwas verständlicher geworden, doch muß man letzten Endes trotzdem noch damit rechnen, bei der Betrachtung der bei Nitrierungen verlaufenden Vorgänge und der sich oftmals dabei ergebenden Fragestellungen in der umfangreichen Nitrocellulosenliteratur eine große Anzahl divergierender Ansichten zu finden, die zuweilen schwer mit einander in Einklang zu bringen sind.

So ist die Tatsache bisher unbefriedigend gedeutet worden, daß es in keinem Falle möglich ist, bei der Nitrierung von nativer Cellulose mit Salpetersäure-Schwefelsäuremischungen die drei verfügbaren OH-Gruppen, einem theoretischen Trinitrat entsprechend, zu verestern und so einen Nitrierungskörper mit einem Stickstoffgehalt von 14,14% zu erhalten. Der mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischungen erreichbare Stickstoffgehalt ist stets geringer, maximal 13,5% und nur bei Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen, bei Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure[3]) gelingt es, Nitrierungsprodukte bis 14,0% Stickstoffgehalt herzustellen. Stets wurde für die unvollständige Nitrierung das dem Veresterungsprozeß zu Grunde liegende Gleichgewicht, insbesondere die rückläufige, Salpetersäure abspaltende, Wirkung der durch die Nitrierung wasserreicher gewordenen Schwefelsäure verantwortlich gemacht.

Daß diese Ansicht einer genauen Prüfung nicht standhalten kann, mußte sich u. a. schon daraus ergeben, daß vielstündiges Erhitzen mit 1%-ig saurem Wasser, wie dies zur Stabilisierung geschieht, nicht zur hydrolytischen Abspaltung von Salpetersäure in nennenswerten Mengen führt. Auch zeigte K. A. Hofmann[4]), daß eine Nitriersäure, die mit nativer Cellulose ein schwächer nitriertes Produkt ergibt, auf hochnitrierte Schießwolle nicht denitrierend

[3]) Berl, E. und G. Ruff: Ber. **63**, 3212 (1930); Cellulosechemie **12**, 53 (1931).

[4]) loc. cit.

wirkt, also keine hydrolytische Abspaltung von NO_2-Gruppen erfolgt.

Es lag nahe anzunehmen, daß durch teilweise Oxydation von OH-Gruppen zu Keto- oder Carboxylgruppen durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure die Nitrierung von Cellulose selbst bei Anwendung konzentriertester Nitriersäuregemische begrenzt wird, denn es ist schwer verständlich, warum sich die oxydierenden Eigenschaften der Salpetersäure bei dem Nitriervorgang nicht auswirken sollen, zumal im allgemeinen bei der Darstellung von Salpetersäureestern infolge stattgefundener Oxydation stets kleinere Mengen salpetriger Säure entstehen und das Vorhandensein von „Oxycellulosen" in den Nitrocellulosen bisher vielfach angenommen wurde[5]). So stellte u. a. Will[6]) bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrocellulose Oxybrenztraubensäure fest, deren Bildung er auf den Gehalt der Nitrocellulose an Oxycellulose zurückführte.

Von der Ueberlegung ausgehend, daß die Begrenzung der Nitrierung mit Mischsäuren vom Molverhältnis $H_2O \cdot H_2SO_4 < 1$[7]) (der Stickstoffgehalt sinkt bei gleichem HNO_3/H_2SO_4 Verhältnis mit dem Wassergehalt) durch oxydative Verminderung der nitrierfähigen OH-Gruppen bedingt ist, müßten demzufolge Oxycellulosen bei der Behandlung mit der gleichen Nitriersäure niederer nitriert werden als native Cellulose. Es gelang, die Richtigkeit dieser Vermutung experimentell zu bestätigen. Native Cellulose ergab mit einer Nitriersäure von dem Wassergehalt $H_2O \cdot H_2SO_4 < 1$ eine Schießwolle mit 13,2% N-Gehalt. Eine aus Watte mit Salpetersäure (D : 1,40) unter starker N_2O_3-Entwicklung dargestellte „Oxycellulose" dagegen mit der gleichen Menge Nitriersäure in völlig gleicher Weise behandelt, einen Nitrierungskörper mit nur 11,97% N-Gehalt. Da die oxydative Verminderung der OH-Gruppen den in der Salpetersäure vorhandenen niederen Stickstoffoxyden zugeschrieben wird, mußte man bei deren Unwirksammachung ein weit geringer oxydiertes Produkt erhalten. Dies wurde erreicht durch Hinzufügung von Harnstoffnitrat, wobei die salpetrige Säure durch den Zerfall des sich gebildeten Harnstoffnitrits sofort zerstört wurde, sodaß sich in diesem Fall die Salpetersäure hauptsächlich hydrolytisch betätigte und ihr Oxydationsvermögen eingeschränkt wurde. Die auf diese Weise aus Watte mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoffnitrat hergestellte „Harnstoffnitratwatte", deren OH-Gruppen also nicht so stark angegriffen sein sollten, ergab wieder mit der gleichen Nitrier-

[5]) E. Heuser: Lehrbuch der Cellulosechemie, 2. Auflage.
[6]) Kast, Spreng- und Zündstoffe 147 (1921).
[7]) Nach einem Vorschlag von K. A. Hofmann werden nicht Gewichtsteile zur Festlegung der Konzentration der verwendeten Säuren, sondern stets Molverhältnisse angegeben.

säure in völlig analoger Weise behandelt, ein Nitrierungsprodukt mit dem höheren N-Gehalt von 12,71%. Dieser Stickstoffwert von 12,71% läßt vermuten, daß sich hier nur der bei der Herstellung der Harnstoffnitratwatte durch die Salpetersäure begonnene hydrolytische Celluloseabbau und demzufolge die Bildung von Hydrocellulose bemerkbar macht. Aehnliche hydrolytische Eingriffe werden in der vorliegenden Arbeit späterhin noch mehr in den Vordergrund der Betrachtung treten. So gelang es auch nicht, eine mit Schwefelsäure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}75$ aus Watte hergestellte Hydrocellulose HZ wie native Cellulose zu 13,2%, sondern nur zu 12,91% N zu nitrieren. Dieses letztere Nitrierungsprodukt zeigte eine etwas angegriffene Faser, während dies bei den aus Watte mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellten hochnitrierten Schießwollen nicht der Fall ist, da hier nach K. A. Hofmann[8]) durch die sofort einsetzende Veresterung das Cellulosemolekül durch die Bedeckung mit NO_2-Gruppen vor hydrolytischen Einflüssen geschützt ist.

Vergleichs-Uebersicht

Ausgangsmaterial + Säure A	Ausbeute	Löslichkeit in A/Ä	Löslichkeit in Aceton	N-Gehalt
Native Cellulose . .	167,5 %	2,6 %	100 %	13,20 %
Oxycellulose . . .	132,5 %	22,7 %	82 %	11,97 %
Harnstoffnitratwatte	155,5 %	18,9 %	100 %	12,71 %
Hydrocellulose HZ .	166,7 %	12,3 %	100 %	12,92 %

Es wird also die Oxycellulose weniger hoch als Watte nitriert, weil durch die Oxydation die OH-Gruppen in Keto- oder Carboxylgruppen übergingen. Dabei sinkt die Alkohol-Aether-Löslichkeit unter den für 11,97% N sonst normalen Wert von ~ 100% und die Löslichkeit in Aceton beträgt nur 82%.

Die Harnstoffnitratwatte, welche hauptsächlich Hydrocellulose enthält, wird normal nitriert, doch ist die Löslichkeit durch die hydrolytische Zerkleinerung der Cellulose deutlich größer als bei der aus Watte hervorgegangenen Nitrocellulose (vgl. S. 16).

Eine gewisse Parallele zu diesen Untersuchungen findet sich in der Arbeit von Oertel[9]), aus der hervorgeht, daß eine durch elektrolytische Oxydation erzeugte Oxycellulose weniger hoch acetyliert werden kann als native Cellulose. Es wurde hier bei der Acetylierung von Oxycellulose durch Essigsäure in Gegenwart von Chlorzink ein Acetat erhalten, dessen Essigsäuregehalt unter dem des Cellulosetriacetats, d. h. unter 62,5% lag.

[8]) loc. cit.
[9]) Oertel, Dissertation Hannover 1912.

Diese experimentellen Befunde machen als Ursache für die Begrenzung der Nitrierung mit Mischsäuren Vh<1 die oxydative Verminderung der nitrierfähigen OH-Gruppen durch die Salpetersäure der Nitriersäure wahrscheinlich und sprechen dafür, daß entsprechend der Ansicht von G. Lunge und J. Bebié[10]) u. a. sowohl für den niederen Stickstoff-Gehalt der „Trinitrate", als auch im allgemeinen bei einer Nitrierung mit einer Oxycellulosebildung zu rechnen ist.

B. Untersuchung der chemischen Beschaffenheit der aus hydrolytisch angegriffener Cellulose hervorgegangenen Nitrierungsprodukte.

I. Besteht bei der Nitrierung hydrolytisch angegriffener Cellulose ein wesentlich anderer Reaktionsverlauf als bei nativer Cellulose?

Bei der Nitrierung von Cellulose ist die Länge der Nitrierdauer von maßgeblichem Einfluß, denn der für die Nitrierung eigentümliche micellar-heterogene Reaktionsverlauf[11]) bringt es mit sich, daß eine Durchdringung der Faser mit dem Säuregemisch, die in einem flächenmäßigen Vorrücken der Nitriersäure in das Micellinnere besteht, nur allmählich erfolgen kann. Vor dem Beginn der eigentlichen chemischen Umsetzung zwischen Cellulose und Nitriersäure kommt es außerdem zu Quellungsvorgängen, die den Veresterungsprozeß verlangsamen. Zu der Herstellung von Nitrocellulosen wählt man daher stets eine längere Nitrierdauer, in der Technik eine solche von 2½ Stunden[12]).

Es sind zwar die Nitrocellulosen als echte Ester der Salpetersäure erkannt worden und die Ansichten älterer Forscher, die sie als Adsorptionsverbindungen der Cellulose mit der Salpetersäure betrachteten[13]), gelten heute nicht mehr, obwohl inzwischen festgestellt worden ist, daß der Nitrierung von Cellulose zum Trinitrat außer der Bildung einer lockeren Additionsverbindung von Cellulose mit Salpetersäure (Knecht-Verbindung) unterschiedliche Nitrierungsstufen vorangehen.

Es besteht nun doch die Frage, ob bei einer Nitrierung von nativer Watte-Cellulose einerseits, und von hydrolytisch oberflächlich angegriffener Cellulose andererseits mit einer wasserarmen Nitriersäure sich in dem ersten Stadium der Nitrierung aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien verschiedene Nitrierungsprodukte,

[10]) Zeitschrift f. Angew. Chemie 14, 511 (1901).
[11]) C. Trogus und K. Heß C. 1934 I 533.
[12]) Kast, Schieß- und Sprengstoffe S. 134 (1921).
[13]) E. Heuser, loc. cit.

d. h., unterschiedlichen Stickstoffgehaltes und verschiedener Löslichkeit in Alkohol-Aether, ergeben. Hierzu wurde

1. Watte mit der wasserarmen hochnitrierenden Nitriersäure A ($H_2O : H_2SO_4 = 0{,}88$) 30 Minuten unter Eiskühlung, anschließend 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und so eine Nitrocellulose mit 13,2 % N und einer Alkohol-Aether-Löslichkeit (im folgenden kurz mit Löslichkeit = L bezeichnet) von 2,6 % erhalten. Die Faser war etwas härter geworden, sonst jedoch unverändert und das Alkohol-Aether-Filtrat ergab nach dem Einengen einen weißen feinkrustigen Rückstand.

   In einem zweiten Versuch wurde die Nitrierung von Watte mit der Nitriersäure A bereits nach 10 Minuten Eiskühlung abgebrochen und der Nitrierungskörper, dessen Faserbeschaffenheit natürlich bei der kurzen Reaktionsdauer ebenfalls unverändert erschien, analysiert: L betrug 27,5 %, N des löslichen Anteils 12,42 %, der des unlöslichen 12,89 %. Filmbildungsvermögen ist für Kollodiumwollen charakteristisch und da nach dem Einengen der Alkohol-Aether-Lösung ein durchsichtiger elastischer Film hinterblieb, scheint der Schießbaumwollbildung die von Kollodium voraufzugehen.

2. In gleicher Weise wurde eine Hydrocellulose HZ, die mit einer Schwefelsäure von dem Verhältnis $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}75$ hergestellt worden war, einmal 30 Minuten mit Eiskühlung, 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, ein anderes Mal nur 10 Minuten mit Eiskühlung mit der Nitriersäure A nitriert. Das nach $3^1/_2$-stündiger Einwirkung erhaltene Nitrierungsprodukt besaß eine Löslichkeit von 12,26 %, der in Alkohol-Aether unlösliche Anteil einen Stickstoffgehalt von 12,92 %.

   Im anderen Fall, bei der kurzen Nitrierdauer von 10 Minuten, zeigte sich eine Löslichkeit von 54,56 %; der lösliche Anteil mit 12,68 % N erstarrte beim Einengen der Lösung zu einem trüben Film. Der unlösliche Teil mit 12,25 % N löste sich bei einer anschließenden Behandlung mit Aceton nur zu ~ 90 %, wobei ein weißer, filziger Rückstand hinterblieb, der beim Abbrennen langsam zu Kohle verbrannte. Aus dieser unvollständig nitrierten Hydrocellulose ergibt sich, daß die lockere Watte etwas schneller als die verklebte Hydrocellulose vom Veresterungsmedium durchdrungen wird.

Die Versuche unter 1. und 2. zeigen, daß sich bei der Nitrierung mit wasserarmen Nitriersäuren anfänglich Kollodium zu bilden scheint, das erst durch Weiternitrierung in Alkohol-Aether unlöslich wird.

Vergleichs-Uebersicht:

Ausgangsmaterial	Nitrierdauer	Stickstoff-Gehalt Lösl. Teil	Stickstoff-Gehalt Unlösl. T.	Löslichkeit
Watte	30 Min. Eiskühlg. 3 Std. gew. Temp.	—	13,20 %	2,6 %
Watte	10 Min. Eiskühlg.	12,42 %	12,89 %	27,5 %
Hydrocellulose HZ	30 Min. Eiskühlg. 3 Std. gew. Temp.	—	12,92 %	12,3 %
Hydrocellulose HZ	10 Min. Eiskühlg.	12,68 %	12,25 %	54,6 %

Es ist aus dieser Zusammenstellung auch ersichtlich, daß eine hydrolytisch angegriffene Cellulose zum Unterschied von nativer Cellulose zu einem etwas geringeren Stickstoffgehalt und einer größeren Alkohol-Aether-Löslichkeit führt. Um diese Sonderstellung der Hydrocellulosen zu untersuchen, wurde es notwendig, sich über die Bedingungen Klarheit zu verschaffen, die zu Hydrocellulosen führen, besonders, wie sich die Cellulose gegenüber Schwefelsäure verschiedener Konzentration verhält.

II. Die Einwirkung von Schwefelsäure zunehmender Konzentration auf native Cellulose.

Bei der Einwirkung von Nitriersäuren auf native Cellulose ist festgestellt worden[14]), daß die volle Nitrierung zu Schießbaumwolle so lange erfolgen kann, als noch Schwefelsäure vorhanden ist, um das Wasser im Verhältnis 1 H_2O : 1 H_2SO_4 zu binden. Ist weniger Schwefelsäure zugegen, so bewirkt die verdünnte Schwefelsäure durch hydrolytische Spaltung der langen Ketten des Fasermoleküls dessen Zerkleinerung; gleichzeitig wird durch die Verdünnung die Salpetersäure-Esterbildung verzögert, sodaß die schützende Bedeckung der Faseroberfläche mit Nitrogruppen erst zustande kommt, nachdem bereits vorher glukosidische Bindungen gesprengt wurden.

Durch die Arbeiten von C. Koechlin[15]); H. Ost und L. Wilkening[16]) ist bekannt, daß kalte verdünnte Schwefelsäure auf Cellulose ohne Einwirkung ist. Erst bei Konzentrationserhöhung wird die Cellulose angegriffen, nach C. Koechlin schon bei einer 44 %-igen, nach Ost und Wilkening erst bei über 60 %-iger Schwefelsäure. Bei dem Angriff der Schwefelsäure auf Cellulose muß man mit zwei Möglichkeiten der Veränderung des Micellverbandes der Cellulose rechnen. Entweder kann es zu einer Quellung kommen oder es erfolgt

[14]) K. A. Hofmann, loc. cit.
[15]) C. Koechlin, Bulletin de Mulhouse **55**, 546 (188).
[16]) H. Ost und L. Wilkening, Ch. Z. **34**, 461 (1910).

eine chemische Veränderung durch Wasseraufnahme nach der Quellung und damit die Hydrolyse. Die auf Seite 14 zitierten Arbeiten lassen mit ihren ziemlich unterschiedlichen Angaben nicht ohne weiteres erkennen, bei welcher Konzentration die Schwefelsäure die glukosidischen Bindungen zu sprengen beginnt. Es wurde daher zur Klärung der Frage eine Versuchsreihe durchgeführt, in der Watte mit eiskalter Schwefelsäure zunehmender Konzentration unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen behandelt wurde. Dabei zeigte sich, stets unter Einhaltung der im Versuchsteil näher beschriebenen Bedingungen, daß der Einbruch der Schwefelsäure bei einem ganz bestimmten $H_2O : H_2SO_4$ - Verhältnis erfolgt.

Einwirkung von Schwefelsäure zunehmender Konzentration auf native Cellulose (Watte).

Verwendete Säure $H_2O : H_2SO_4 =$	Beschaffenheit des Reaktionsproduktes:
6,09	H_1: Eine Cellulose mit kaum veränderter Faser. Ausbeute: 95,7 %.
4,19	H_2: Cellulosefaser kaum verändert. Ausbeute: 94,7 %.
3,64	H_3: Eine Cellulose mit etwas mürber, sonst wenig veränderter Faser. Ausbeute: 96,0 %.
3,53	H_4: Wollig verfilzte, ziemlich lockere Fasern. Ausbeute: 94,0 %.
3,46	H_5: Zähe, klebrig verschleimte Masse, erinnert an gequollenen Reis. Faser vollkommen zerstört. Ausbeute: ~ 93 %.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe ist zu entnehmen, daß die Zerstörung der Faser auffallend scharf bei $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ einsetzt. Die hohe Ausbeute von ~ 93 % läßt erkennen, daß dabei nur eine geringe Aufspaltung zu wasserlöslichen Produkten erfolgt. Auf der Suche nach einer Erklärung für diese auffallende Erscheinung wurde die Möglichkeit offengehalten, daß vielleicht Schwefelsäure wechselnden Wassergehaltes mit verschiedener Geschwindigkeit spaltend auf native Cellulose wirkt. Zur Klärung dieser Frage wurde Watte mit der Schwefelsäure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}53$ unter öfterem Röhren doppelt so lange als mit der Säure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ in Eis stehen gelassen. Bei dieser längeren Einwirkungsdauer wurden die Fasern zwar etwas mehr angegriffen, doch bei weitem nicht zu der gequollenen Masse zersetzt wie dies bei der Säure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ geschah.

Die bei den Reaktionsprodukten H_3, H_4 und H_5 vorgenommenen Bestimmungen der Kupferzahl zeigen ebenfalls deutlich den jähen Ein-

bruch der Säure 3,46 in das Fasermolekül:

Reaktionsprodukt	CuO in g
H_3	0,0032
H_4	0,0040
H_5	0,0090

Dieser unvermittelte Einbruch der Schwefelsäure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ ist insofern eigenartig, als diese Säure nach Kontraktion, Mischwärme und Leitfähigkeit nichts besonderes aufweist.

III. Die Nitrierung von Hydrocellulosen.

Eine hydrolytisch angegriffene Cellulose zeigte nach der Nitrierung, wie bereits auf Seite 14 erwähnt, zum Unterschied von der aus nativer Cellulose hervorgegangenen einen geringeren Stickstoffgehalt und eine größere Alkohol-Aether-Löslichkeit. Wenn nun teilweise Hydrolyse die Löslichkeit erhöht, dann müssen Hydrocellulosen bei Nitrierung zu ähnlichem Stickstoffgehalt eine größere Alkohol-Aether-Löslichkeit zeigen als native Watte-Cellulose bei Behandlung mit der gleichen Nitriersäure. Die daraufhin in dieser Richtung vorgenommenen Nitrierungen der auf Seite 15 hergestellten verschiedenen Hydrocellulosen bestätigte dies.

Eine Nitriersäure von der Zusammensetzung 1 HNO_3/1,58 H_2SO_4/2,13 H_2O/ Vh 1,35 gab mit nativer Watte-Cellulose nach $3^1/_2$-stündiger Einwirkung, davon die ersten 30 Minuten mit Eiskühlung, die restlichen 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ein Nitrierungsprodukt:

N: 13,02 % L: 13,25 %

Die gleiche Säure unter gleichen Bedingungen mit einer Hydrocellulose von etwas mürber, sonst aber wenig veränderten Faser (Kupferzahl: 0,0032 g):

N: 12,90 % L: 15,08 %

Eine Hydrocellulose mit etwas angegriffener Faser (H_4 Seite 15) und etwas erhöhter Kupferzahl (0,0040 g), besaß

N: 12,85 % L: 28,37 %

Wiederum die gleiche Nitriersäure ergab mit der Hydrocellulose H_5 (Seite 15), deren Faser durch den jähen Einbruch der Säure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ völlig zerstört worden war (Kupferzahl 0,0090 g), eine Nitrocellulose mit

N: 12,80 % L: 38,70 %

Dieser Befund, daß die vorherige Aufspaltung der Cellulose durch verdünnte Schwefelsäure die Löslichkeit in Alkohol-Aether auch bei

einem Stickstoffgehalt von ~ 12,8 % erhöht, ist praktisch wichtig, da es möglich ist, durch vorhergehende Behandlung von nativer Cellulose mit einer Säure $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}46$ eine Hydrocellulose zu erhalten, die bei Nitrierung mit einer Säure mit dem Wasser: Schwefelsäure-Verhältnis ~1,35 eine weitgehend durch Alkohol-Aether gelatinierbare Nitrocellulose mit dem hohen Stickstoffgehalt von 12,80 % liefert.

Es wird jetzt auch verständlich, warum für Kollodium als Endprodukt einer Nitrierung für ein Säuregemisch von der Zusammensetzung $1\,HNO_3/1{,}58\,H_2SO_4/$ ein $H_2O : H_2SO_4$-Verhältnis von ~ 1,5 erforderlich ist. Durch die Verdünnung wird die Nitrierung verzögert und $H_2SO_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$ gewinnt Zeit zur Hydrolyse der glukosidischen Bindungen der Cellulose, ehe durch die schützende Nitrierung die Hydrolyse ausgeschaltet wird. Nach K. A. Hofmann[17]) schützen die NO_2-Gruppen, denn Versuche ergaben, daß fertige mit Nitriersäuren des $H_2O : H_2SO_4$-Verhältnisses < 1 dargestellte Nitrocellulosen durch nachträgliche Behandlung mit $H_2SO_4 \cdot 1{,}5\,H_2O$ nicht in Alkohol-Aether lösich werden.

C. Zur Kenntnis der in Alkohol-Aether löslichen Nitrocellulosen.

I. Die Bedeutung der Beschaffenheit des Celluloseskeletts für die Löslichkeit der Kollodiumwolle in Alkohol-Aether.

Es führten die Untersuchungen von K. A. Hofmann[18]) zur Beantwortung der Frage nach der rätselhaften Ursache der Alkohol-Aether-Löslichkeit der Nitrocellulosen zu der Feststellung, daß zwei Faktoren notwendig sind, um die Kollodiumwolle in einem Alkohol-Aether-Gemisch kolloidal zu dispergieren. So besteht eine Lösungsaffinität der Estergruppen $R_{Cell.}\text{-}O\text{-}NO_2$ gegen Aether, Ester, Ketone, desgleichen eine solche der Hydroxylgruppen $R_{Cell.}\text{-}OH$ gegen Alkohol und Wasser. Kommen beide Lösungsaffinitäten gleichzeitig zur Auswirkung, so erfolgt eine kolloidale Dispersion der Nitrocellulose im Alkohol-Aether-Gemisch. Demzufolge muß die Löslichkeit abnehmen, wenn die restlichen veresterbaren OH-Gruppen einer Kollodiumwolle durch weitere Nitrierung gebunden oder durch oxydative Vorgänge in Keto- oder Carboxylgruppen umgewandelt werden und somit der eine der beiden, die Löslichkeit bedingenden Faktoren, in Fortfall kommt (s. S. 11: Oxycellulose zu 11,97% N nitriert zeigte die für einen N-Gehalt ungewöhnlich niedrige Löslichkeit von 22,7 % anstatt ~ 100 %).

[17]) loc. cit.
[18]) loc. cit.

Nach K. Heß[19]) bestehen die Voraussetzungen zur Löslichkeit der Kollodiumwollen nicht in einer hydrolytischen Veränderung des Cellulosemoleküls bei der Nitrierung, wie dies bereits G. Lunge und E. Weintraub annehmen[20]), sondern es werde die Löslichkeit nur durch den niederen Nitrierungsgrad bis zu ~12 % bedingt. Die bisherigen Versuchsergebnisse lassen diese Deutung nicht mehr zu. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Beschaffenheit des Celluloseskeletts hier von großer Bedeutung ist und die Löslichkeit durch eine teilweise Aufspaltung und Zerkleinerung des Fasermoleküls merklich gefördert wird.

So zeigt sich bei aus Watte hergestellten Nitrocellulosen als oberste Grenze der Alkohol-Aether-Löslichkeit ein Stickstoffgehalt von 12,2 %[21]). Benützt man jedoch als Ausgangsmaterial Cellulose mit bereits zertrümmertem Celluloseskelett so wie es in Kollodiumwolle vorliegt, dann ist es möglich, mit geeigneten Kollodiumsäuren einen Sticktsoffgehalt von 12,7 % zu erzielen bei 100 %-iger Löslichkeit der so erhaltenen Nitrocellulosen in Alkohol-Aether.

Hierzu wurde Kollodiumwolle Kahlbaum (N = 11,98 %) folgendermaßen behandelt:

1. mit Nitriersäure A: 1 HNO_3/1,58 H_2SO_4/1,4 H_2O
   Vh H_2O : H_2SO_4 = 0,88
   entstand Körper KA : N = 13,20 %
   L = ~Null
2. mit einer Kollodiumsäure B: 1 HNO_3/1,58 H_2SO_4/2,37 H_2O
   Vh H_2O : H_2SO_4 = 1,5
   entstand Körper KB : N = 12,7 %
   L = 100 %
3. mit einer Kollodiumsäure C: 1 HNO_3/1,58 H_2SO_4/2,78 H_2O
   Vh H_2O : H_2SO_4 = 1,75
   entstand Körper KC : N = 12,7 %
   L = 100 %

Um die Ursache dieser verschiedenen Löslichkeitserscheinungen zu erkennen, scheint es notwendig zu sein, die Quellungsvorgänge an Cellulose, insbesondere aber die Folgerungen der Micellartheorie zu berücksichtigen. Nach der Ansicht von Nägelis bestehen bekanntlich die Fasern der Cellulose aus submikroskopischen anisotropischen Körperchen, den Micellen. Bei der Behandlung mit Wasser tritt dieses zwischen die einzelnen Micellen und drängt sie auseinander, es kommt zur Quellung. Da die Cellulose und ihre Derivate immer

[19]) K. Heß, Die Chemie der Cellulose 1928 S. 368.
[20]) G. Lunge und E. Weintraub, Z. Angew. **12**, 448 (1899).
[21]) K. A. Hofmann, loc. cit.

quellbar zu sein scheinen[22]), darf dieser Quellungsvorgang bei der Betrachtung der Löslichkeit von Nitrocellulosen in Alkohol-Aether nicht außer Acht gelassen werden, zumal sich gezeigt hat, daß dieses Lösungsgemisch einen gewissen Wassergehalt besitzen muß, wenn sein Lösevermögen zur Auswirkung kommen soll. Es ist anzunehmen, daß dieser geringe Wassergehalt die Nitrocellulosefaser für den Angriff des Lösemittels vorbereitet, indem es durch Quellung den Micellverband lockert und dem eindringenden Lösungsmittel das Vordringen zu den Micellen erleichtert. Nach K a s t[23]) wird nur angenommen, daß durch den Wasserzusatz während des Gelatinierungsvorganges eine Klumpenbildung vermieden werde. Ist nun aber das Fasermolekül bereits während der Nitrierung zerkleinert worden, so wird das Lösemittel den Micellverband noch besser durchdringen können und im Falle der Behandlung mit Alkohol-Aether werden dadurch, daß nun eine größere Anzahl von O-NO_2- und OH-Gruppen erfaßt werden können, die beiden Lösungsaffinitäten besser zur Auswirkung kommen.

II. Die Ursache der Begrenzung des Stickstoffgehaltes der aus nativer Cellulose hergestellten Kollodiumwollen.

Bei der Einwirkung von Kollodiumsäuren auf native Cellulose wie Baumwolle ist die Nitrierung beendet, sobald ein Stickstoffgehalt von 11,92 % erreicht worden ist. Daß die Nitrierung bei diesem Stickstoffgehalt ihr Ende erreicht hat, hat zweifellos seine Ursache darin, daß die aufgesaugte Nitriersäure an Salpetersäure verarmt und an Wasser reicher und damit unwirksam wird; denn durch Wiederbehandeln mit den Kollodiumsäuren des Wasser-Schwefelsäure-Verhältnisses 1,5 und 1,75 steigt der Stickstoffgehalt auf 12,7 % bei einer Löslichkeit von 100 %. Es ist also bei der ersten Nitrierung durch Verarmung der aufgesaugten Säure an Salpetersäure die für die Säuren Vh 1,5 und 1,75 mögliche Nitrierung nicht erreicht worden, sondern erst durch eine neue Behandlung mit diesen Säuren, aber auch diese führt nicht über ~12,7 % hinaus.

Der Grund hierfür muß in der Säure, d. h. dem Verhältnis $H_2O : H_2SO_4$ und nicht in der Beschaffenheit der Kollodiumwolle liegen, denn durch eine wasserärmere Nitriersäure A (Vh = 0,88) erfolgt eine Aufnitrierung zu ~ 13,2 % N, wobei durch Uebernitrierung die Alkohol-Aether-Löslichkeit fast Null wird. Watte wird durch die Nitriersäure A mit Vh < 1 ebensoweit (13,20 % N) nitriert. Es enthält also die im Kollodium zu Grunde liegende Cellulose wohl ebenso viele

[22]) K. Heß, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, J. Springer, Berlin, 1924, **3**, 316—404 und 1925, **4**, 154—213.

[23]) Kast, Spreng- und Zündstoffe S. 145 (1921).

OH-Gruppen als die native Watte-Cellulose. Demzufolge verträgt auch die im Kollodium gegebene zerkleinerte Cellulose höchstens 12,7 % N, um in Alkohol-Aether löslich zu sein, denn diese Löslichkeit beruht auf der vereinten lösenden Wirkung von Aether auf die O-NO_2-Gruppen und von Alkohol auf die noch vorhandenen OH-Gruppen. Werden diese durch weitere Nitrierung gebunden, so sinkt die Löslichkeit bis auf Null (siehe Uebersicht I).

Uebersicht I.

Kollodiumwolle **Kahlbaum (N = 11,92 %)**	Kollodiumwolle **Kahlbaum (N = 11,92 %)**	Kollodiumwolle **Kahlbaum (N = 11,92 %)**
↓	+ Säure B (Vh 1,5) ↓	+ Säure C (Vh 1,75 %) ↓
	Wolle KB	**Wolle KC**
+ Säure A (Vh 0,38)	(N : 12,7 %, L : 100 %)	(N : 12,7 %, L : 100 %)
↓	+ Säure A (Vh 0,88) ↓	+ Säure A (Vh 0,88 %) ↓
Wolle KA	**Wolle KBA**	**Wolle KCA**
(N : 13,15 %, L : 1,35 %)	(N : 13,14 %, L : 2,7 %)	(N : 13,2 %, L : 0,8 %)

Wurde Watte mit den Kollodiumsäuren Vh 1,5 und Vh 1,75 direkt behandelt, so wurden die gebildeten Kollodiumwollen mit 11,82 % N bei einer Behandlung mit der Nitriersäure A Vh 0,88 etwas weniger, zu 12,91 % Stickstoff, aufnitriert, weil beim Uebergang von 11,82 % zu 12,91 % N die aufgesaugte Nitriersäure merklich Salpetersäure verliert und aus der Nitrierung Wasser aufnimmt. (Siehe Uebersicht II)

Uebersicht II.

Watte reinst	**Watte reinst**	**Watte reinst**
↓	+ Säure Vh 1,5 ↓	+ Säure Vh 1,75 ↓
	Wolle WB	**Wolle WC**
+ Säure Vh 0,88	(N : 11,82 %, L : 100 %)	(N : 11,82 %, L : 100 %)
↓	+ Säure Vh 0,88 ↓	+ Säure Vh 0,88 ↓
Wolle WA	**Wolle WBA**	**Wolle WCA**
(N : 13,2 %, L : 2,6 %)	(N : 12,9 %, L : 3,3 %)	(N : 12,9 %, L : 3,3 %)

Versuchsteil.

A. Allgemeines.

1. Die Herstellung der Nitriersäuren.

In die unter Eiskühlung aus den Komponenten gemischten Säuren:

a) 1 HNO_3 1,52/1,4 H_2O
b) 1 HNO_3 1,52/2,37 H_2O
c) 1 HNO_3 1,52/2,78 H_2O
d) 1 HNO_3 1,52/2,13 H_2O

wurde unter Eiskühlung so lange mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneter Sauerstoff eingleitet, bis die über der Flüssigkeit befindlichen Dämpfe fast nicht mehr gefärbt waren. Die gut verschlossenen Flaschen wurden dann 3—4 Tage an einem kühlen und dunklen Ort stehen gelassen, bis ihr Inhalt nur noch schwach gelbgrün gefärbt war und nur noch unbedeutende Mengen gelbliche Dämpfe abgab. Danach wurde vorsichtig unter Eiskühlung die den Säuren entsprechende Menge ebenfalls eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure 1,84 hinzugegeben, so daß für die Nitrierungen folgende Säuren zur Verfügung standen:

A) 1 HNO_3 1,52/1,58 H_2SO_4 1,84/1,4 H_2O
Vh H_2O : H_2SO_4 = 0,88
B) 1 HNO_3 1,52/1,58 H_2SO_4 1,84/2,37 H_2O
Vh H_2O : H_2SO_4 = 1,5
C) 1 HNO_3 1,52/1,58 H_2SO_4 1,84/2,78 H_2O
Vh H_2O : H_2SO_4 = 1,75
D) 1 HNO_3 1,52/1,58 H_2SO_4 1,84/2,13 H_2O
Vh H_2O : H_2SO_4 = 1,35

2. Die Ausführung der Nitrierungen.

Das für die Nitrierungen verwendete Ausgangsmaterial wurde vorher bei 80° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (2—3 Tage) und im Verlaufe einer Minute zu der betreffenden eisgekühlten Nitriersäure hinzugegeben. Die Art und Weise des in die Säure Eintragens hing ganz von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials ab. Wurde Nitrocellulose nitriert, so konnten gleich größere Mengen in die Nitriersäure eingetragen werden, da die Säure das Material leicht, ohne größere Veränderung ihrer Struktur, durchdrang. Bei Watte hingegen durften unter ständigem Rühren nur kleine Flocken zugegeben werden, da nur so eine gleichmäßige Durchdringung mit der Nitriersäure

zu erreichen war, weil die Watte leicht verklumpte. Noch vorsichtiger mußte bei dem Eintragen mit den hergestellten Hydrocellulosen verfahren werden, da deren verfilzte und verklebte Fasern sich leicht zusammenballten und dann eine gleichmäßige Verteilung der Säure sehr erschwerten. Es war daher notwendig, durch öfteres Rühren in dem Nitriergemisch diese nachteiligen Erscheinungen zu vermeiden.

Nach Beendigung der Nitrierzeit wurde, wenn möglich, die überschüssige Säure abgegossen und das Nitriergut in Eis-Brunnenwasser (ca. 400—500 g Eis + 1 Liter Brunnenwasser für 4 g Ausgangsmaterial) unter kräftigstem Rühren eingetragen. Dann wurde abgenutscht und mit Brunnenwasser und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers nachgewaschen. Zur Stabilisierung des Nitrierungsproduktes wurde so oft je 7—8 Stunden mit 1 Liter destilliertem Wasser auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, bis das abgenutschte Wasser bei Zugabe des gleichen Volumens Brunnenwasser neutral gegen Lackmus reagierte. Bei meinen Nitrierungsprodukten mit unversehrter Faser war die neutrale Reaktion nach 30—40stündigem Erhitzen eingetreten, dagegen bereiteten bis zu pulveriger Beschaffenheit zerstörte Oxy- und Hydrocellulosen große Schwierigkeiten, denn 50—60stündiges Erhitzen führte in manchen Fällen erst zu neutraler Reaktion des Auskochwassers. Dieser Befund spricht gegen die vielfach verbreitete Meinung[24]), daß die Zersetzlichkeit nichtstabilisierter Nitrocellulosen durch geringe Reste freier Säuren herrühre, die von der nitrierten Faser vielleicht im inneren Lumen zurückgehalten worden seien und vollständig erst nach dem Aufbrechen der Faser durch Vermahlen entfernt werden könnten. Jedenfalls war eine Nitrocellulose mit erhaltener Faser im allgemeinen wesentlich leichter zu stabilisieren als eine solche mit zertrümmertem Celluloseskelett.

Schließlich erfolgte eine Behandlung mit 96 %-igem Alkohol. Die möglichst weitgehend von Wasser befreite Nitrocellulose wurde auf einem indirekten Wasserbade mit einer bestimmten Menge Alkohol (für 4 g Ausgangsmaterial 75 ccm) 3—4 Stunden bis nahe an den Siedepunkt des Alkohols erhitzt, heiß abgesaugt und mit ebenfalls 96 %-igem Alkohol (für 4 g Ausgangsmaterial 50 ccm) kalt nachgewaschen. Das Alkohol-Filtrat, das die sehr stark abgebauten Anteile enthielt, wurde im Verhalten gegen Lackmus geprüft, dann eingedampft, bei 70° C getrocknet und gewogen. Die verbliebene Nitrocellulose wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 60—70° C getrocknet und so die Ausbeute, bezogen auf die Ausgangsmenge, festgestellt.

Von der so erhaltenen Nitrocellulose wurden dann besonders bestimmt:

[24]) K. Heß, Die Chemie der Cellulose (1928), S. 367.

a) Der Test (d. h. die Stabilitätsprobe),
b) die Löslichkeit in Alkohol-Aether,
c) die Löslichkeit in Aceton,
d) der Stickstoff-Gehalt.
e) Schließlich wurde noch das Abbrennen der Nitrocellulose beobachtet.

3. Die ausgeführten Bestimmungen.

a) Die Testbestimmung.

Auf den Boden eines Reagenzglases wurden 0,5 g der betreffenden Nitrocellulose gebracht, dieses mit einem eingekerbten Korken verschlossen und dabei ein Streifen blaues Lackmuspapier von bestimmter Länge eingeklemmt. Dann wurde das Reagenzglas in ein Wasserbad von 80° C gehängt und die Zeit ermittelt, innerhalb der der Lackmuspapierstreifen durch die Zersetzungsgase des Nitrierungsproduktes gerötet wurde. War nach 1½ Stunden keine Rotfärbung eingetreten, so wurde die Stabilitätsprobe abgebrochen, da das Produkt sich innerhalb dieser Zeit so gut wie nicht zersetzt hatte, demzufolge als stabil bezeichnet werden konnte.

b) Die Alkohol-Aether-Löslichkeitsbestimmung

erfolgte mit dem bei 60—70° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Produkt. Genau 0,5 g wurden in einer kleinen Pulverflasche mit Korkstopfen mit 25 ccm Alkohol-Aether-Gemisch übergossen. Waren nach 24 Stunden Lösungserscheinungen festzustellen, so wurde die klare Flüssigkeit vorsichtig abdekantiert, der Rückstand nochmals mit 25 ccm Lösungsmittel übergossen und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Das Ungelöste wurde dann abfiltriert, wobei mit etwas acetonfreiem Methylalkohol (Kahlbaum) nachgewaschen wurde. Bei geringer Löslichkeit des Produktes wurde schon nach 24-stündigem Einwirkenlassen das Lösungsmittel abfiltriert, mit 50 ccm Lösungsmittel und anschließend mit 25 ccm Methylalkohol wie vorhin nachgewaschen und der Rückstand bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einen mit Phosphorpentoxyd versehenen Exciccator gesetzt, dann gewogen und so die Löslichkeit bestimmt. Das Filtrat wurde eingedampft, die Beschaffenheit des Rückstandes untersucht, dieser ebenfalls bei 60—70° C gewichtskonstant getrocknet und zur Kontrolle der Löslichkeit gewogen.

Das Alkohol-Aether-Gemisch wurde hergestellt mit:

100 ccm Alkohol (96 %)
150 ccm Aether
5 ccm Wasser

Der geringe Wasserzusatz zum Alkohol-Aether-Gemisch hat sich als notwendig erwiesen, da das Lösevermögen völlig wasserfreier Alkohol-Aether-Gemische beschränkt ist.

c) Die Aceton-Löslichkeitsbestimmung

erfolgte mit dem Aceton I von Kahlbaum in der gleichen Weise wie unter b).

d) Die Stickstoff-Bestimmung.

Die Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes des Nitrierungsproduktes richtete sich nach dessen Löslichkeit in Alkohol-Aether. War das Rohprodukt nur gering löslich, so wurde es mit dem Lösemittel präparativ gereinigt, der Rückstand bei 60—70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und hiervon der N-Gehalt bestimmt. Betrug die Löslichkeit des Präparates in Alkohol-Aether über 30 %, so wurde der lösliche Teil aus dem Filtrat mit heißem destilliertem Wasser ausgefällt, ebenfalls bei 60—70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Devarda ausgeführt: Ungefähr 2,5—3 g der zu analysierenden Substanz wurden genau gewogen, der häufig beobachteten hygroskopischen Eigenschaften wegen noch einmal bei 60—70° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit etwas dest. Wasser in einen Destillierkolben gespült, dann mit 50 ccm 50 %-iger Lauge unter Zusatz von 1 ccm Perhydrol (Kahlbaum) versetzt; letzteres, um die Substanz rascher in Lösung zu bringen. Dann wurde 1—2 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis sich die Substanz klar gelöst hatte, nach dem Erkalten mit eisgekühltem dest. Wasser verdünnt (zur Mäßigung der späteren Reaktion), 5 g Devardasche Legierung in einer kleinen Filtertüte zugegeben und der Kolben sofort an die mit einer bestimmten Menge n/10-Schwefelsäure beschickten Destillationsanlage angeschlossen. War nach 3—4 Stunden die Reaktion abgeklungen, also der Reduktionsvorgang beendet, so wurde das entstandene Ammoniak überdestilliert und aus dem Säureverbrauch der Stickstoffgehalt der Substanz berechnet.

Es wurden 3—4 Bestimmungen ausgeführt, da meist die an derselben Substanz gefundenen N-Gehalte etwas voneinander abwichen. Unterschieden sich 2 Bestimmungen um nicht mehr als $^1/_{10}$ % von einander, so wurde hieraus das Mittel genommen. Diese Mittelwerte sind durchweg in dieser Arbeit angegeben.

e) Das Abbrennen der Nitrierungsprodukte.

Von zwei Portionen je 0,1 g auf 60—70° C erhitzter Nitrocellulose wurde die eine auf einer dunklen, ebenfalls 60—70° C heißen Eisen-

platte, die andere auf einer gleich hoch erwärmten weißen Tonplatte mit einem brennenden Span gezündet. Es wurde beobachtet, ob die Wolle langsam, ruhig oder jäh verpuffend abbrannte und ob ein weißer pulveriger oder dunkler kohliger Rückstand hinterblieb.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde es bisweilen notwendig, eine Bestimmung der Kupferzahl vorzunehmen, deren Ausführung hier beschrieben werden soll:

4. Die Bestimmung der Kupferzahl.

Genau 0,25 g der bei 80° C getrockneten Substanz wurden in einem kleinen Philippsbecher mit 25 ccm dest. Wasser übergossen und je 5 ccm der Fehling'schen Lösung I und II dazugegeben. Dann wurde der Becher in ein indirektes Wasserbad gehängt, dieses auf 65° C erwärmt, bei dieser Temperatur 30 Minuten unter öfterem Umschütteln des Bechers gehalten. Nach Beendigung wurde sofort durch ein quantitatives Filter abfiltriert und der Rückstand mit viel heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Filters wurde das bei der Reduktion entstandene Kupferoxydul (Cu_2O) im Porzellantiegel zu Kupferoxyd (CuO) verglüht. Die dann ausgewogenen Gramm CuO wurden direkt als Kupferzahl angegeben.

B: Die einzelnen Versuche zu:

A. Die Begrenzung der Nitrierung von Cellulose durch die oxydative Verminderung der Zahl der veresterbaren OH-Gruppen (S. 9).

Die bei diesen Versuchen verwendete Nitriersäure A besaß die Zusammensetzung: 1 HNO_3/1,58 H_2SO_4/1,4 H_2O Vh = 0,88 und wurde in der auf Seite 21 (Säure A) angegebenen Weise hergestellt.

1. Die Nitrierung von nativer Cellulose mit Nitriersäure A.

Reinste Verbandswatte (10 g) wurde in der auf S. 21 angegebenen Weise mit 260 ccm Nitriersäure A 30 Minuten mit Eiskühlung, anschließend 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. Das nach 27stündiger Stabilisierung mit 80° heißem Wasser erhaltene Nitrierungsprodukt besaß eine etwas härtere, sonst jedoch kaum veränderte Faser. Als einzelne Werte ergaben sich für:

Alkohol-Filtrat: 0,11 g
Ausbeute: 167,5 %, Faser unverändert
Löslichkeit: 2,6 %
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 13,20 %
Abbrennen: Verpufft jäh rückstandslos.

2. Die Nitrierung von Oxycellulose mit Nitriersäure A.

a) Darstellung der Oxycellulose.

25 g bei 80° getrockneter Watte wurden mit 250 ccm Salpetersäure 1,40 im Halbdunkel 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen erschien die Watte kaum verändert, nach 8 Tagen war die Faser gequollen und etwas schleimig, dabei aber nicht zerfallen. Die anfänglich farblose Säure färbte sich im Verlaufe der Einwirkung grüngelb und entwickelte deutlich braune Dämpfe, wirkte also stark oxydierend. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit kaltem Brunnenwasser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen, dann mit heißem dest. Wasser, darauf mit Brunnenwasser und schließlich mit heißem 96 %-igen Alkohol behandelt und lieferte so 20,28 g eines blaßgelblichen Pulvers. Es erfolgte also durch den Abbau ein Gewichtsverlust um ~19 %. Zur Bestimmung der Oxycellulosemenge wurden 2,0 g Substanz mit 1 %-iger Kalilauge (100 ccm Wasser + 5 ccm 20 %-KOH) auf dem Wasserbad 4 Stunden erhitzt, Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand mit etwas Toluol behandelt, anschließend mit etwas Eisessig, dann mit destilliertem Wasser und endlich mit Brunnenwasser gewaschen. Nach einer noch erfolgten Wäsche mit 96 %-igem Alkohol hinterblieben nach dem Trocknen (80° C) 0,86 g eines hornigen, holzigen, zähe am Filter haftenden Rückstandes. Die angegriffene Cellulose enthielt also neben 57 % Cellulose ~40 % Hydrocellulose.

Von dem Rohmaterial wurden noch der Stickstoff-Gehalt und die Kupferzahl bestimmt.

N: 0,43 bis 0,49 %.

Die Watte wurde also schon schwach beginnend nitriert.

Kupferzahl: g CuO (auf 0,25 g Rohmaterial): 0,0350 g.

b) Die Nitrierung mit Nitriersäure A:

10 g des bei 80° C getrockneten blaßgelblichen Pulvers wurden wie oben mit 260 ccm Nitriersäure A 30 Minuten mit Eiskühlung, anschließend 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. Das Auskochwasser war nach 68stündigem Auskochen des Nitrierungsproduktes neutral.

Alkohol-Filtrat: 0,51 g
Ausbeute: 132,5 %, Produkt feinst zerteilt.
Löslichkeit: 22,7 %
Aceton-Löslichkeit: ~ 82 %
N-Gehalt: 11,97 %
Abbrennen: Brannte langsam und ruhig mit großer leuchtender Flamme ab. Es hinterblieb ein kohliger Rückstand.

Dieses Nitrierungsprodukt zeigte sehr geringe Stabilität. Test: 10 Minuten.

3. Nitrierung einer mit Salpetersäure hydrolysierten, durch Zusatz von Harnstoffnitrat jedoch vor Oxydation geschützten Cellulose.

a) Darstellung der Harnstoffnitratwatte:

25 g bei 80° C getrockneter Watte wurden mit 250 ccm Salpetersäure 1,40 und 20 g Harnstoffnitrat 4 Wochen im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es erfolgte keine Stickstoffoxydentwicklung. Die Säure blieb anfänglich völlig farblos, auch die Faser war nach 2 Tagen zwar etwas klebrig, sonst kaum verändert. Jedoch 4 Wochen später hatte die Flüssigkeit einen Stich ins Blaßgelbliche und auch die Faser war verschleimt. Nach dem Abfiltrieren wurde einmal mit kaltem Brunnenwasser, dann mit heißem destillierten Wasser, wiederum mit Brunnenwasser, endlich mit heißem Alkohol (96 %) behandelt und der Alkohol-Rückstand bei 80° C getrocknet. Es wurden so 18,79 g weiße Stücke einer zwischen den Fingern mehlig zerreiblichen Substanz erhalten. Durch die Einwirkung der Harnstoffnitrat-Salpetersäure erfolgte also ein Abbau von ~ 25 %.

Zur Bestimmung der Oxycellulosemenge wurden wiederum 2,0 g Rohmaterial mit 1 %-iger Kalilauge behandelt und neben ~ 82 % Hydrocellulose 17,5 % Oxycellulose festgestellt.

Die an dem Rohmaterial vorgenommene Stickstoff-Bestimmung ergab:

N: 0,94 — 0,98 %

Es war also durch das Ausschalten der salpetrigen Säure die überwiegend gebildete Hydrocellulose beginnend nitriert worden.

Die Kupferzahl wurde des geringeren Oxycellulosegehaltes wegen nur zu

0,0129 g CuO (auf 0,25 g Rohmaterial)

gefunden.

b) Die Nitrierung der Harnstoffnitratwatte mit Säure A:

10 g des bei 80° C getrockneten weißen Pulvers wurden wie üblich mit 260 ccm Nitriersäure A 30 Minuten mit Eiskühlung, anschließend 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nitriert. Das Auskochwasser reagierte nach 5 6-stündigem Auskochen neutral.

Alkohol-Filtrat: 0,29 g
Ausbeute: 155,5 %, Produkt feinst zerteilt.
Löslichkeit: 18,9 %

Löslichkeit in Aceton: 100 %
N-Gehalt: 12,71 %
Abbrennen: Brannte mäßig schnell mit leuchtender Flamme rückstandslos ab.

Dieses Nitrierungsprodukt zeigte eine geringe Stabilität. Test: Rötung bereits nach 30 Minuten.

4. Die Nitrierung einer Hydrocellulose mit Säure A.

a) Darstellung der Hydrocellulose HZ:

20,0 g bei 80° C getrockneter Watte wurden mit einer Schwefelsäure vom Vh $H_2O : H_2SO_4 = 3{,}75$ eiskalt unter öfterem Umrühren 1 Stunde mit Eiskühlung behandelt. Dann wurden bei kräftigstem Rühren 200 ccm eiskaltes dest. Wasser hinzugegeben, das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen und schließlich der schleimige Brei in 2 Liter mit Eisstückchen versetztes Brunnenwasser eingetragen. Nach dem Abnutschen wurde bis zur Neutralität mit Brunnenwasser gewaschen, sodann in 1 Liter dest. Wasser 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann abgenutscht und wieder mit Brunnenwasser gewaschen. Zum Schlusse erfolgte noch eine Wäsche mit 96 %-igem Alkohol in 5 Portionen à 30 ccm. Nach dem Trocknen bei 80° C wurden 18,20 g einer Cellulose mit etwas verklebten Fasern ausgewogen und so die Ausbeute zu 91 % gefunden.

b) Die Nitrierung von Hydrocellulose HZ mit Säure A:

10,0 g bei 80° C getrockneter und vorher fein zerzupfter Hydrocellulose wurden in der üblichen Weise (30 Minuten Eiskühlung, 3 Stunden gew. Temperatur, 260 ccm Säure) nitriert. Das Auskochwasser reagierte nach 40-stündigem Auskochen neutral. Das feinstfaserige, voluminöse Nitrierungsprodukt ergab folgende Werte für:

Alkohol-Filtrat: 0,12 g
Ausbeute: 166,7 %, Faser wie die des Ausgangsproduktes.
Löslichkeit: 12,26 %
Löslichkeit in Aceton: 100 %
N-Gehalt: 12,92 %
Abbrennen: Verpufft jäh rückstandslos.

B₂: Die einzelnen Versuche zu:

B I. Besteht bei der Nitrierung hydrolytisch angegriffener Cellulose ein wesentlich anderer Reaktionsverlauf als bei nativer Cellulose? (S. 12)

Für diese Untersuchungen wurde verwendet:

die Säure A: 1 HNO_3 / 1,58 H_2SO_4 / 1,4 H_2O / Vh = 0,88,

als Ausgangsmaterial: Verbandswatte reinst und Hydrocellulose HZ (dargestellt wie auf S. 21 beschrieben).

1 a) Nitrierung von Watte mit Säure A.

Nitrierdauer: 30 Minuten mit Eiskühlung, bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden. Produkt identisch mit der auf S. 25 dargestellten Nitrocellulose.

1 b) Kurze Nitrierung von Watte mit Säure A.

Nitrierdauer: 10 Minuten mit Eiskühlung.
Säuremenge: 260 ccm.

Das Auskochwasser reagierte nach 32-stündigem Auskochen neutral.

Alkohol-Filtrat: 0,06 g
Ausbeute: 167,6 %, Faser unverändert.
Löslichkeit: 27,53 %
N-Gehalt des in Alkohol-Aether unlöslichen Anteils: 12,89 %
N-Gehalt des in Alkohol-Aether löslichen Anteils: 12,42 %
Löslichkeit in Aceton: 100 %
Abbrennen: Verpufft blitzartig rückstandslos.

2 a) Nitrierung von Hydrocellulose HZ mit Säure A.

Nitrierdauer: 10 Minuten mit Eiskühlung.
Säuremenge: 260 ccm

Das Auskochwasser reagierte nach 32-stündigem Erhitzen neutral.

Alkohol-Filtrat: 0,39 g
Ausbeute: 154,8 %, Faser wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 54,56 %
N-Gehalt des in Alkohol-Aether unlöslichen Anteils: 12,25 %
N-Gehalt des in Alkohol-Aether löslichen Anteils: 12,68 %
Aceton-Löslichkeit des in Alkohol-Aether unlösl. Anteils: 89,1 %

B II. Die Einwirkung von Schwefelsäure zunehmender Konzentration auf Cellulose (S. 14).

In jede der aus den Komponenten unter Einskühlung gemischten Säuren:

a) $H_2O : H_2SO_4 = 6{,}09$
b) „ : „ = 4,19
c) „ : „ = 3,64
d) „ : „ = 3,53
e) „ : „ = 3,46

wurden in völlig gleicher Weise 13 g Cellulose (Watte reinst) in kleinen Portionen gegeben. Die Ausführung erfolgte ähnlich wie auf Seite 28 für die Hydrocellulose HZ angegeben. Nachdem die Watte unter häufigem Umrühren in die eiskalte Säure eingetragen worden war, wurde sie 2 Stunden unter Eiskühlung der Schwefelsäure ausgesetzt, dann wurde mit 200 ccm eiskaltem destilliertem Wasser unter kräftigstem Umrühren vorsichtig verdünnt und das Reaktionsgemisch wieder 2 Stunden in Eis stehen gelassen. Nach abermaliger Zugabe von 200 ccm eiskalten destillierten Wassers wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen, dann abgenutscht und mit Brunnenwasser bis zur Neutralität gewaschen, sodann in 1 Liter dest. Wasser 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten abgenutscht und wieder mit Brunnenwasser gewaschen. Zum Schluß erfolgte noch eine Wäsche mit 96 %-igem Alkohol in 5 Portionen à 30 ccm. Nach dem Trocknen bei 80° C wurde ausgewogen und die Ausbeute bestimmt.

Von den so erhaltenen Hydrocellulosen wurde bei äußerlich erkennbarer Faserveränderung ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, die Kupferzahl, bestimmt.

a) Säure Vh 6,09 + Watte: Produkt H_1

Es erfolgte wohl nur eine unbedeutende Einwirkung. Die Faser erschien unverändert. Ausbeute: 95,7 %.

b) Säure Vh 4,19 + Watte: Produkt H_2

Ebenfalls war keine wesentliche Einwirkung festzustellen. Die Faser erschien unverändert. Ausbeute: 97,0 %.

c) Säure Vh 3,64 + Watte: Produkt H_3

Die Faser ist etwas mürbe, sonst jedoch kaum verändert worden. Ausbeute: 96,0 %. Kupferzahl: 0,0032 g.

d) Säure Vh 3,53 + Watte: Produkt H_4

Bei diesem Wasser-Schwefelsäure-Verhältnis wurde die Watte deutlich angegriffen. Das Reaktionsgemisch verschleimte bald und ergab schließlich eine zähe viskose Masse, die nach der üblichen Aufbereitung eine wollig verfilzte, ziemlich lockere Faser lieferte.

Ausbeute: 94.0 %, Kupferzahl: 0,0040 g

e) Säure Vh 3,46 + Watte: Produkt H_5

Die Watte wurde rasch zu einer zähen, klebrig verschleimten Masse zersetzt. Die Fasern waren völlig zerstört und in einen äußerst verquollenen, gallertartigen Cellulosebrei verwandelt worden. Erst nach tagelangem Auswaschen mit Brunnenwasser gelang es, die Säure zu entfernen. Nach dem Trocknen bei 80° C blieb eine harte, verklumpte Masse zurück, welche zur späteren Nitrierung zu einem feinen weißen Pulver zerrieben werden mußte.

Ausbeute: ~93 %, Kupferzahl: 0,0090 g.

B4: Die einzelnen Versuche zu:

BIII. Die Nitrierung von Hydrocellulosen (S. 16).

Nitriert wurde mit einer Säure von der Zusammensetzung:
1 HNO_3 / 1,58 H_2SO_4 / 2,13 H_2O / Vh 1,35 Säure D (s. S. 21).

Als Ausgangsmaterial diente bei den Nitrierungen Watte reinst und die Hydrocellulosen H_3, H_4 und H_5. Bei allen Nitrierungen wurden genau gleiche Versuchsbedingungen eingehalten. So stets

gleiche Nitrierdauer: /30 Minuten mit Eiskühlung,
3 Stunden bei gewöhnl. Temperatur
gleiche Menge Ausgangsmaterial: 10,00 g
gleiche Säuremenge: 287 ccm.

Bei den Hydrocellulosen H_3 und H_4 war es notwendig, die verklebten Fasern vor dem Eintragen in die Säure äußerst sorgfältig zu zerzupfen, um mit einer gleichmäßigen Säuredurchdringung rechnen zu können. Für die Nitrierung wurde das Ausgangsmaterial natürlich wieder bei 80° C getrocknet.

1. Watte + Säure D.

Auskochdauer: 48 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,09 g
Ausbeute: 168,0 %. Faser unverändert.
Löslichkeit: 13,25 %

Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 13,02 %
Abbrennen: Verpufft jäh rückstandslos.

2. Hydrocellulose H_3 + Säure D:
Auskochdauer: 48 Stunden.
Alkohol-Filtrat: 0,12 g
Ausbeute: 167,7 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 15,00 %
Aceton-Löslichkeit: ~ 100 %
N-Gehalt: 12,90 %
Abbrennen: Verbrennt sehr rasch mit Spuren eines weißen Rückstandes.

3. Hydrocellulose H_4 + Säure D.
Auskochdauer: 48 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,13 g
Ausbeute: 167,77 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 28,37 %
Aceton-Löslichkeit: ~ 100 %
N-Gehalt: 12,85 %
Abbrennen: Verbrennt sehr rasch mit Spuren eines weißen Rückstandes.

4. Hydrocellulose H_5 + Säure D.
Auskochdauer: 40 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,28 g
Ausbeute: 16,12 %, Produkt feinst zerteilt.
Löslichkeit: 38,70 %
Aceton-Löslichkeit: ~ 100 %
N-Gehalt: 12,80 %
Abbrennen: Brennt schnell rückstandslos ab.

B_5: Die einzelnen Versuche zu:

C I. Die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Alkohol-Aether (S. 17).

a) 1 HNO_3 / 1,58 H_2SO_4 / 1,4 H_2O Vh 0,88 (Säure A)
b) 1 HNO_3 / 1,58 H_2SO_4 / 2,37 H_2O Vh 1,5 (Kollodiumsäure B)
c) 1 HNO_3 / 1,58 H_2SO_4 / 2,78 H_2O Vh 1,75 (Kollodiumsäure C)
deren Herstellung auf Seite 21 angegeben ist.

Als Ausgangsmaterial diente durch Waschen mit 96 %-igem Alkohol weitgehend gereinigte Kollodiumwolle Kahlbaum (N-Gehalt = 11,98 %) und wurde in gleicher Weise mit den verschiedenen Nitriersäuren behandelt. Die Nitrierdauer betrug wieder 30 Minuten in Eis, 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

1 Kollodiumwolle Kahlbaum + Säure A:
Produkt KA

9,95 g Kollodiumwolle wurden in 135 ccm Säure eingetragen.
Auskochdauer: 32 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,08 g
Ausbeute: 106,0 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 13,15 %
Abbrennen: Verbrennt jäh, hinterbleibt feiner weißer Rückstand.

2. Kollodiumwolle Kahlbaum + Kollodiumsäure B:
Produkt KB

10,00 g Kollodiumwolle wurden in 135 ccm Säure eingetragen.
Auskochdauer: 32 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,03 g
Ausbeute: 101,1 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 12,7 %
Abbrennen: Brennt ruhig mit Spuren eines weißen Rückstandes ab.

3. Kollodiumwolle Kahlbaum + Kollodiumsäure C:
Produkt KC

10,00 g Kollodiumwolle wurden in 125 ccm Säure eingetragen.
Auskochdauer: 32 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,07 g
Ausbeute: 101,0 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 100 %
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 12,70 %
Abbrennen: Brennt schnell ab. Hinterbleiben Spuren eines kohligen Rückstandes.

C II. Die Ursache der Begrenzung des Stickstoffgehaltes bei aus nativer Cellulose hergestellten Kollodiumwollen (S. 19).

Kollodiumwolle Kahlbaum, mit nitritfreier HNO_3 1,40 + H_2SO_4 dargestellt und mit Kollodiumsäure B (Vh = 1,5) bzw. Kollodiumsäure C (Vh = 1,75) aufnitriert, gibt mit der Säure A (Vh = 0,88) denselben Stickstoffgehalt (13,14 %; 13,22 %) und dieselbe Löslichkeit (~ 2,7 %; ~ 0,8 %) wie Watte.

Diese Kollodiumwolle Kahlbaum ist also ebenso hoch nitrierbar wie native Cellulose, d. h. sie enthält ebensoviele OH-Gruppen wie diese. Sie ist nicht oxydativ verändert, aber hydrolytisch zerkleinert, denn sie ist auch bei 12,7 % N völlig löslich in Alkohol-Aether; während native Cellulose durch Nitrierung auf 12,4 % N unlöslich wird (K. A. Hofmann[25]).

Dagegen ist selbst hergestellte Kollodiumwolle (mit Säuren des Vh 1,5 bzw. 1,75) infolge des Nitritgehaltes der verwendeten Salpetersäure nachher mit Säure A (Vh 0,88) nur bis 12,91 % N aufnitrierbar, also in der Zahl der disponiblen OH-Gruppen oxydativ etwas vermindert.

Dies läßt schließen, daß auch bei der Herstellung von Schießwolle mit den stets nitrithaltigen konzentrierten Nitriersäuren durch oxydative Schädigung die Begrenzung des Nitriergrades auf 13,4 % statt auf 14,14 % teilweise bewirkt wird.

Es wurden verwendet die Säuren:

Säure A Vh = 0,88 (S. 21)
Säure B Vh = 1,5 (S. 21)
Säure C Vh = 1,75 (S. 21)

1. Mehrfache Nitrierung von Kollodiumwolle Kahlbaum.

a) Kollodiumwolle Kahlbaum + Säure A: Wolle KA

Wolle KA ist identisch mit dem Produkt auf S. 33.

b₁) Kollodiumwolle Kahlbaum + Säure B: Produkt KB

Wolle KB ist identisch mit dem Produkt auf S. 33.

b₂) Wolle KB + Säure A: Produkt KBA

4,38 g Wolle KB wurden in 110 ccm Säure A eingetragen.
Auskochdauer: 24 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,04 g

[25]) loc. cit.

Ausbeute: 100,5 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 2,68 %
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 13,14 %
Abbrennen: Verpufft jäh rückstandslos

c1) Kollodiumwolle Kahlbaum + Säure C: Produkt KC

Wolle KC ist identisch mit dem Produkt auf S. 33.

c2) Wolle KC + Säure A: Produkt KCA

4,65 g Wolle KC wurden in 110 ccm Säure A eingetragen.
Auskochdauer: 64 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,06 g
Ausbeute: 100,62 %, Faserbeschaffenheit wie die des Ausgangsmaterials.
Löslichkeit: 0,83 %
Aceton-Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 13,22 %
Abbrennen: Verpufft jäh; es hinterbleiben Spuren eines weißen Rückstandes.

2. Mehrfache Nitrierung von Watte reinst.

a) Watte reinst + Säure A: Produkt WA.

Wolle WA ist identisch mit dem aus nativer Cellulose und Säure A erhaltenen Produkt (S. 25).

b1) Watte reinst + Säure B: Produkt WB.

10,00 g Watte ergaben mit 250 ccm Säure B eine Kollodiumwolle, mit völlig unveränderter Faser.
Auskochdauer: 16 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,52 g
Ausbeute: 168,7 %
Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 11,82 %
Abbrennen: Verbrennt rasch, doch ruhig, rückstandslos.

b2) Wolle WB + Säure A: Produkt WBA.

6,15 g Wolle WB ergaben mit 120 ccm Säure A ein Nitrierungsprodukt mit unveränderter Faser.
Auskochdauer: 32 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,06 g

Ausbeute: 106,2 %
Löslichkeit: 3,42 %
N-Gehalt: 12,91 %
Abbrennen: Verbrennt äußerst intensiv, rückstandslos.

c1) Watte reinst + Säure C: Produkt WC.

10,00 g wurden in 250 ccm Säure C eingetragen und ein Nitrierungsprodukt mit unversehrter Faser erhalten.

Auskochdauer: 48 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,23 g
Ausbeute: 151,6 %
Löslichkeit: 100 %
N-Gehalt: 11,82 %
Abbrennen: Brennt langsam ab, hinterbleibt geringer kohliger Rückstand.

c2) Wolle WC + Säure A: Produkt WCA.

6,47 g Wolle WC wurden in 120 ccm Säure A eingetragen und so ein Nitrierungsprodukt mit unversehrter Faser erhalten.

Auskochdauer: 24 Stunden
Alkohol-Filtrat: 0,04 g
Ausbeute: 106,4 %
Löslichkeit: 3,3 %
N-Gehalt: 12,91 %
Abbrennen: Verpufft jäh rückstandslos.

Zusammenfassung:

Es sollte festgestellt werden, inwiefern bei der Nitrierung von Cellulose der chemische Charakter der erhaltenen Nitrocellulose von der Beschaffenheit der verwendeten Ausgangscellulose abhängt, insbesondere, wie oxydativ oder hydrolytisch verändertes Ausgangsmaterial den bei nativer Cellulose sonst erreichbaren Nitrierungsgrad verändert.

1. Oxydative Veränderung:

Mit HNO_3 1,40 + N_2O_3 (ohne Harnstoffnitratzusatz) hergestellte Oxycellulose wird niederer nitriert als native Cellulose. Weiterhin wird mit nitrithaltiger Säure dargestellte Kollodiumwolle niederer nitriert als Kollodiumwolle, die mit nitritfreier Salpetersäure dargestellt wurde.

Auch der Stickstoffgehalt technischer Schießbaumwolle wird durch Oxydation von seiten der stark nitrithaltigen Säure wenigstens teilweise auf 13,4 % statt auf 14,14 % begrenzt.

2. Hydrolytische Veränderung:

Hydrocellulosen geben bei gleichem Nitriergrad größere Löslichkeit in Alkohol-Aether als native Cellulose. Es wird also die Löslichkeit durch Molekülzerkleinerung gefördert.

Bei Kollodiumwolle ist neben beschränktem Stickstoffgehalt noch teilweise Zerkleinerung während der Nitrierung durch die ziemlich wasserreiche Schwefelsäure (Vh H_2O : H_2SO_4 mindestens 1,5) wesentlich, denn Kollodiumwolle (Kahlbaum) hat bei Aufnitrierung zu 12,7 % Stickstoff noch L = 100 %, während native Cellulose bei Nitrierung zu 12,4 % Stickstoff in Alkohol-Aether unlöslich wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin unter Leitung von Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. K. A. Hofmann angefertigt.

Für die bei der Anfertigung der Arbeit empfangenen Anregungen und Ratschläge bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. K. A. Hofmann zu herzlichem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Hans-Georg Wahrenholz, wurde am 23. März 1909 als Sohn des Direktors Paul Wahrenholz in Straßburg im Elsaß geboren. Zunächst besuchte ich die Realschule in Erlangen und nach Versetzung meiner Eltern nach Berlin die Goethe-Oberrealschule in Berlin-Wilmersdorf. Auf Grund meines damals bereits vorhandenen besonderen Interesses für Chemie ermöglichten mir meine Eltern im Jahre 1928 das Studium an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Dort bestand ich im Jahre 1932 die Diplom-Vorprüfung, im Jahre 1934 die Diplom-Hauptprüfung.

Seit Mai 1934 bekleide ich bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. K. A. Hofmann die Stellung eines außerplanmäßigen Assistenten.